

## Chemical-looping combustion을 위한 cobalt oxide계 산소운반체의 산화 환원특성

이진배\*<sup>†</sup>, 박주식\*\*, 최상일\*\*, 송영욱\*, 양현수\*, 김영호\*

\*충남대학교 대학원 공업화학과

\*\*한국에너지기술연구원

## Redox Characteristics of Cobalt Oxide based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion

J. B. Lee\*<sup>†</sup>, C. S. Park\*\*, S. I. Choi\*\*, Y. W. Song\*, H. S. Yang\*, Y. H. Kim\*

\*Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chung nam National University, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

### ABSTRACT

Redox characteristics of cobalt oxide-based oxygen carriers were tested for chemical-looping combustion. Cobalt oxide was chosen as active metal oxide and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  was compared with YSZ(yttria-stabilized zirconia) as a binder. Cobalt oxide/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  was prepared by sol-gel method. Hydrogen fuel was reacted with metal oxide and then the reduced metal was successively oxidized by air. The effects of reaction temperature were measured and the regenerabilities during 10 cycles were examined by a TGA. In regenerability of cobalt oxide/YSZ and cobalt oxide/ $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , after they showed above 90% conversion in first reduction, they were stabilized in about 70-75% conversion. From reaction rate constant obtained, the activation energies of cobalt oxide/YSZ in oxidation and reduction were 51.47kJ/mol and 7.71kJ/mol respectively.

**주요기술용어** : Chemical-looping combustion(매체 순환식 연소시스템), Hydrogen energy(수소 에너지), Cobalt oxide(코발트 산화물), Oxygen carrier(산소 운반체), YSZ(이트리아로 안정화한 지르코니아),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (코발트 알루미늄네이트)

### 1. 서론

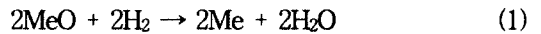
$\text{CO}_2$  가스가 온실효과의 주원인이며 화석연료의 연소에서 배출되는  $\text{CO}_2$ 가 지구의 기온에 영향을 준다는 것은 오래 전부터 알려져 왔다. 현재 많은 개발도상국에서는 화석연료로부터 에너지원

<sup>†</sup> Corresponding author : magic4u@hanmail.net

을 얻기 때문에 경제적 성장에 따른 CO<sub>2</sub>의 배출량은 빠른 속도로 늘어나고 있다. 또한 선진국에서는 이러한 화석 연료의 사용을 대체할 만한 분명한 대안을 아직까지 찾지 못하고 있는 실정이다. 따라서 전세계적으로 CO<sub>2</sub>의 방출량을 줄이거나 연소공정에서 CO<sub>2</sub>를 분리하는 방법들이 연구되어지고 있다<sup>1-2)</sup>.

그러나 이러한 CO<sub>2</sub> 분리공정들은 필연적으로 에너지의 소비가 필요하므로 이러한 분리공정 없이 생성된 가스를 분리하여 CO<sub>2</sub>를 분리할 수 있는 기술들이 개발되고 있다. 또한 이산화탄소를 쉽게 분리, 회수할 수 있고 질소산화물의 생성을 원천적으로 방지할 수 있는 공정에 관심을 가지게 되었다. 그 한가지 대안으로 열화학적 반응기술(thermochemical reaction technology; TRT)을 이용한 연소시스템에 대한 연구개발이 적극적으로 추진되고 있다. 금속산화물 내의 격자산소를 이용하여 연료를 연소시킴으로서 별도의 이산화탄소 분리 장치가 필요치 않고, 질소산화물이 생성되지 않으면서 열에너지를 얻을 수 있는 공정이다. 이러한 새로운 가스연소 개념으로 매체 순환식 가스 연소기(chemical-looping combustion; CLC)에 대한 개념이 도입되었다<sup>3-4)</sup>. 매체 순환식 연소기의 핵심은 탄화수소 혹은 수소의 연소를 위한 산소 공급원으로서 금속 산화물 매체 물질을 이용하는 방법이다. 그리고 연소 반응기에서 환원된 금속 매체 물질은 다른 반응기에서 공기

의 의해 재산화 되어 금속 산화물로 재생된다. 이러한 금속 매체 물질의 산화/환원 공정을 분리하여 수행함으로써 이 CLC 공정 시스템은 NO<sub>x</sub> 등의 생성을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 연소 후 발생하는 CO<sub>2</sub>를 쉽게 분리해낼 수 있는 친환경적인 공정시스템이다<sup>5-8)</sup>. 또한 기존의 발전시스템과는 달리 연소 후 생성되는 가스를 직접 이용하여 터빈을 운전시킴으로써 에너지 효율의 극대화를 이룰 수 있는 것으로 제안되고 있다. Fig. 1은 CLC 시스템의 기본 개념을 나타내며, 다음과 같은 반응에 의해 이루어진다.



여기서 MeO는 완전히 산화된 산소운반체, Me는 완전히 환원된 산소운반체이다. 현재 매체 순환식 연소시스템을 위한 산소운반체에 사용되는 금속산화물로는 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CoO등이 있다<sup>9-10)</sup>.

본 연구에서는 환원반응기와 산화반응기 각각에 수소와 공기가 공급되고, 금속산화물로 cobalt oxide, 바인더로는 YSZ(yttria-stabilized zirconia)와 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용하여 용해법과 졸겔법으로 제조한 산소운반매체의 환원, 산화반응특성 비교 및 내구성을 평가하였다.

## 2. 실험

산소운반체를 제조하기 위한 금속산화물들은 Junsei chemicals의 일급시약을 사용하였다. Cobalt oxide/YSZ와 cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산소운반체의 제조는 각각 용해법과 졸겔법을 이용하였고 금속산화물과 결합체의 무게비는 6 : 4이다. 산소 운반체 입자들의 용해법에 의한 제조과정은 Ishida와 Jin의 제조방법을 참조하여 제조하였다<sup>4)</sup>.

우선 금속 산화물의 전구체인 코발트 질산염과 YSZ(zirconium nitrate, yttrium nitrate hexahydrate)를 증류수에 용해하였다. 금속산화

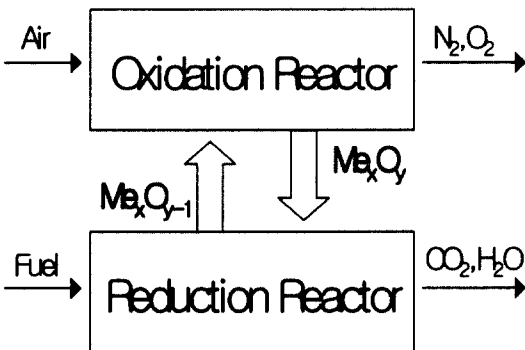


Fig. 1. Chemical-looping combustion.

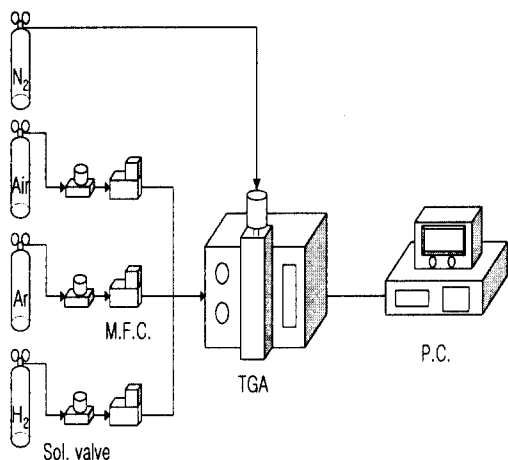


Fig 2. Schematic diagram of TG reactor.

물과 결합체의 무게비는 전구체들의 몰비에 따라 제조하였다. 이 용액은 약 80 °C에서 점성이 있는 물질이 될 때까지 교반한 후 상온에서 12시간 동안 건조하였다. 얻어진 파우더는 150 °C에서 24시간 동안 그리고 200 °C에서 5시간 동안 더 건조한 후 공기중에서 3시간 동안 500 °C에서 하소하였다. 그 후 6시간 동안 1300 °C에서 하소되었다.

졸겔법에 의한 cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 매체의 제조는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전구체와 물을 100:1의 몰비로 가수분해시킨다. 알루미늄 졸상태의 용액에 금속산화물인 cobalt oxide를 첨가한다. 그 후 80 °C에서 3시간 동안 격렬히 교반시키면서 환류용축기 (reflux condenser)를 사용하여 환류시킨다. 그렇게 얻어진 니켈 알루미늄 졸에 겔화를 방지하기 위하여 질산(2N, pH 3)을 첨가한다. 그 후 환류용축기를 제거하여 점성이 있는 물질이 될 때까지 용매를 증발시킨다. 얻어진 물질은 상온에서 12시간, 150 °C에서 24시간 건조시킨 후 1100 °C에서 6시간 동안 하소하였다.

모든 실험은 600 °C의 환원반응, 1000 °C의 산화반응에서의 실험결과이다. 반응가스의 속도는 TGA의 저울에 공급되는 가스를 포함하여 100ml/min으로 고정하였다. 금속산화물의 환원반응을 위한 반응가스로는 수소가 사용되었고 반대로 환원된 금속의 산화반응을 위한 가스로는 건조공기

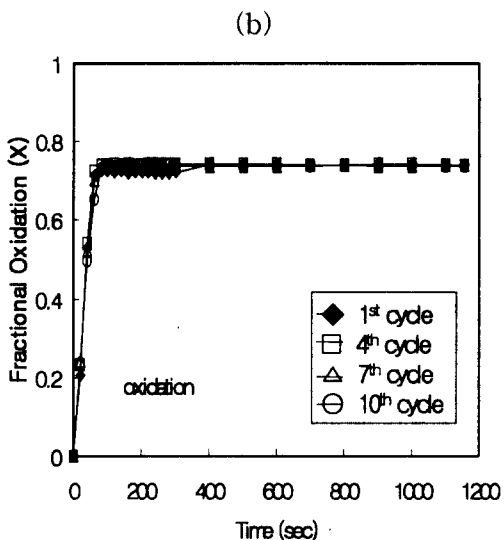
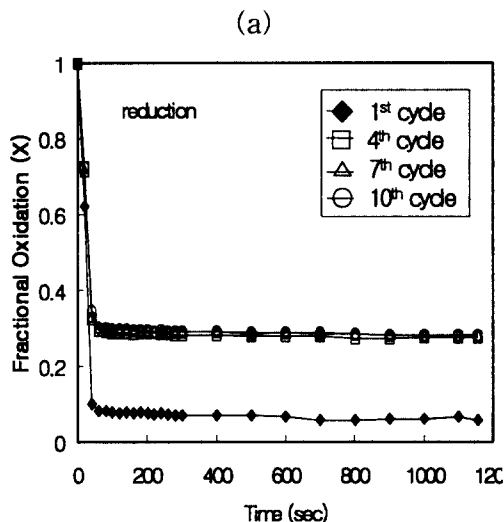


Fig. 3. Regenerability of the cobalt oxide/YSZ particle. (a) reduction 600 °C, (b) oxidation 1000 °C

가 사용되었다. 산소운반매체의 산화, 환원반응 특성 및 내구성 평가는 Fig. 2에서와 같은 시스템에서 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

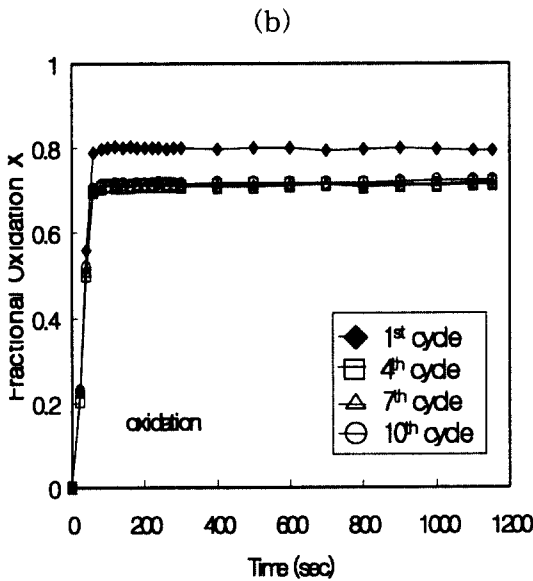
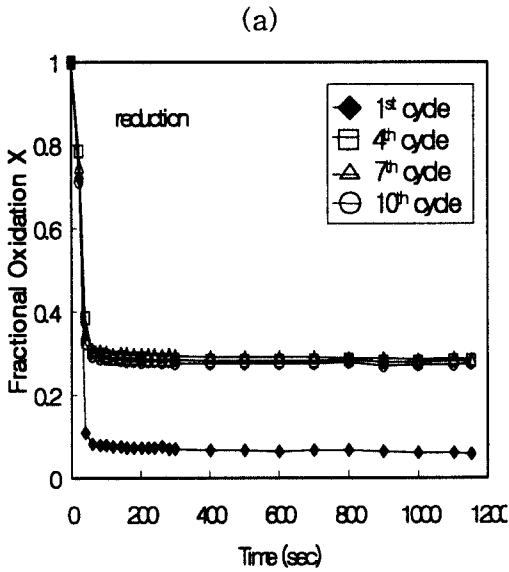


Fig. 4. Regenerability of the cobalt oxide /CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle. (a) reduction 600°C, (b) oxidation 1000°C

모든 그래프는 5번의 환원/산화반응 실험후의 데이터를 선택하였고, 환원반응온도는 600 °C, 산화반응온도는 1000 °C에서 수행하였다.

그래프는 산화분율(fractional oxidation; X)과

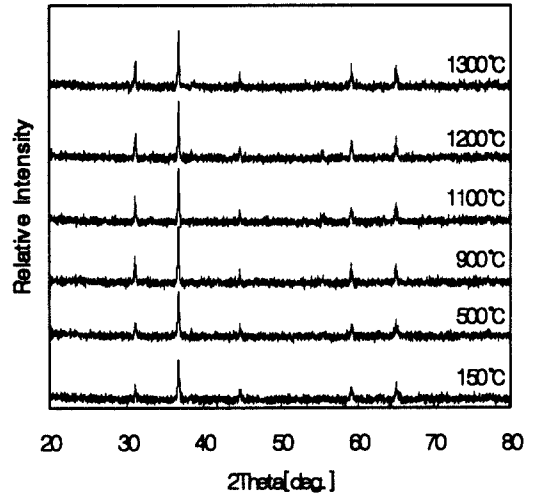


Fig. 5. XRD patterns of cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle calcined at different temperature.

반응 시간에 따라 도시하였고, 다음과 같이 정의하였다.

$$X = 1 - \frac{(W_{oxd} - W)}{(W_{oxi} - W_{red})} \quad (3)$$

W ; 매체의 무게

W<sub>oxd</sub> ; 완전히 산화된 매체의 무게 (초기무게)

W<sub>red</sub> ; 완전히 환원된 매체의 무게

Fig. 3과 4는 각각 cobalt oxide/YSZ와 cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산소운반체의 10번의 산화, 환원반응동안의 산화분율을 도식한 것이다. Cobalt oxide/YSZ 산소운반체의 경우 첫 번째 환원반응에서 94% 정도 산소의 전환이 일어난 후 이어지는 산화반응에서 70%의 산화가 일어났다. 산화반응시 완전 산화되지 못한 관계로 다음의 환원반응도 완전히 환원되지 못하였다. 그 후의 반응들에서는 환원/산화반응 모두 70%를 약간 상회하는 전환율을 나타내었다. 2번째 사이클 이후 안정화되는 모습을 보여주는데, 80sec 이전에 모두 안정화되었다. Cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산소운반체의 경

Table 1. Conversion of active oxygen in cobalt oxide/YSZ particle (%)

No. of cycle		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Conversion of O <sub>2</sub>	Reduction	94	76	74	74	74	74	74	74	74	74
	Oxidation	85	75	74	74	74	74	74	74	74	73

Table 2. Conversion of active oxygen in cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle (%)

No. of cycle		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Conversion of O <sub>2</sub>	Reduction	94	76	72	72	71	71	71	71	71	71
	Oxidation	79	72	72	72	71	71	71	71	71	71

우도 cobalt oxide/YSZ와 유사한 경향을 나타내었다. 두 산소운반체 모두 빠르게 안정화되었으며 두 번째 사이클 이후 약 70%의 전환율을 나타내었다. Table 1과 Table 2는 각각 cobalt oxide/YSZ와 cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산소운반체의 환원, 산화 사이클 수에 따른 활성산소의 전환율을 나타내었다.

Fig. 5는 건조 및 하소온도에 따른 cobalt oxide/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산소운반체의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 금속산화물인 CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등은 XRD 특성피크가 서로 유사하다. 또한 스피넬 구조인 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와의 피크와도 유사하므로 하소온도에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았다. Chemlal<sup>11)</sup>의 결과에 의하면 스피넬구조인 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정화는 약 400℃에서 시작되어 500℃ 이상에서 거의 모두 결정화된다. 그리고 입자의 표면적은 하소온도가 증가할수록 감소하는 것으로 보고된 바 있다. Melo<sup>12)</sup>의 결과에서는 약 650℃ 이상에서 열적으로 안정화된다고 보고되었다. 따라서 표면적이 넓은 산소운반매체를 제조하는데 있어서 하소온도는 중요한 요소 중의 하나이다. 본 연구에서는 1000℃에서 산화반응을 수행하므로 반응온도보다 높은 1100℃에서 하소한

매체가 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 구조를 가지며 비교적 넓은 표면적을 가진 것으로 사료된다.

Fig. 6은 환원과 산화반응시 반응온도에 따른 산화분율을 나타낸 것이다. 온도에 따른 환원반응은 이어지는 산화반응에 의한 영향을 최소화하기 위하여 산화반응의 온도는 1200℃에서 행하였다. 반대로 온도에 따른 산화반응의 경향을 관찰하기 위해서는 완전히 환원된 상태에서 이루어져야 하므로 환원반응은 1000℃에서 이루어졌다. 그래프는 3번의 산화, 환원반응후의 자료를 취하여 도식하였다. 산화와 환원반응 모두 온도가 증가하면서 산화분율도 증가하였다. Table 3과 4는 각각 cobalt oxide/YSZ 산소운반체의 환원과 산화반응 온도에 따른 활성산소의 전환율을 나타내었다.

Cobalt oxide/YSZ의 활성화에너지를 구하기 위하여 cobalt oxide/YSZ가 산화되어 소모되는 반응속도식은 반응경로에 관계없이 일정하고 cobalt oxide/YSZ에 대해 1차반응이라는 가정하에 다음 식과 같이 표시하였다.

$$\frac{dC_a}{dt} = -kC_a \quad (4)$$

여기서,  $k$ 는 속도상수,  $C_a$ 는 cobalt oxide/YSZ

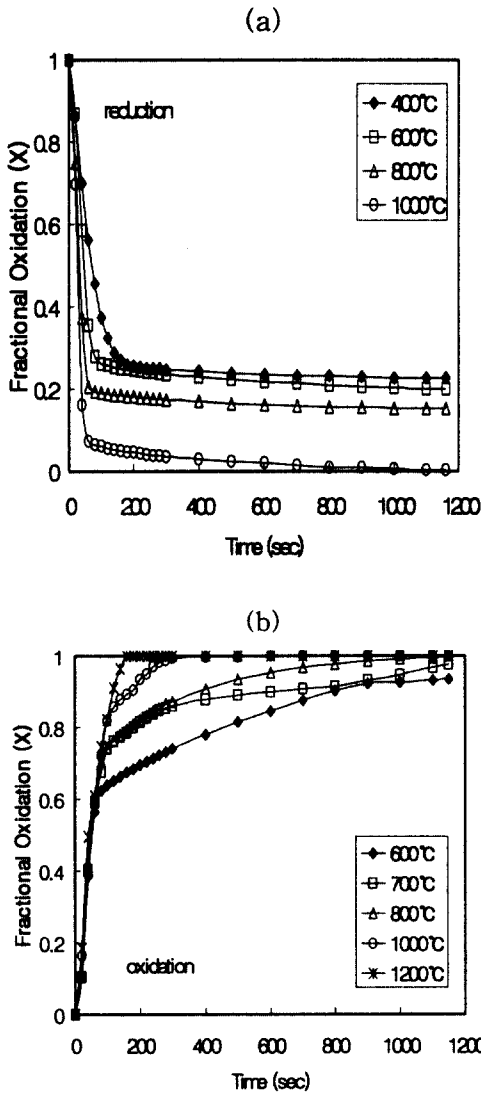


Fig. 6. Redox conversion for cobalt oxide/YSZ with temperature.

의 농도를 나타낸 것이다.

식 (4)을 전환율과 관계된 식으로 적분하면 식 (5)로 표현되고, 각 온도별 실험결과에서 얻어진 시간에 따른 전환율을 최소자승법을 이용하여 분해 속도상수  $k$ 를 구했다.

$$\ln(1 - X) = -kt \quad (5)$$

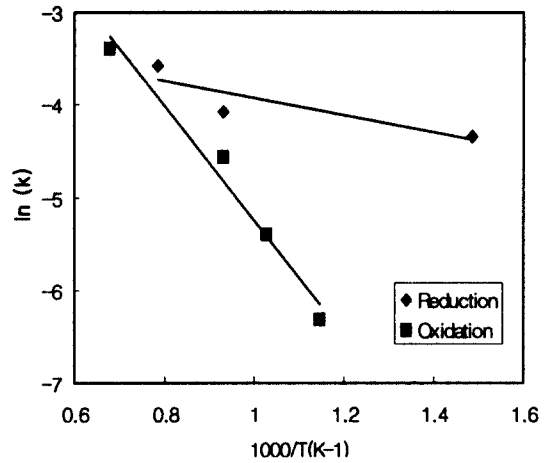


Fig. 7. Arrhenius plot for cobalt oxide/YSZ reduction and oxidation rate constant.

여기서,  $X$ 는 NiO/YSZ의 전환율,  $t$ 는 반응 시간을 나타낸다.

활성화에너지를 구하기 위하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Cobalt oxide/YSZ의 산화반응과 환원반응시 활성화에너지는 51.47kJ/mol과 7.71kJ/mol이었다.

#### 4. 결론

매체 순환식 연소시스템을 위한 cobalt oxide계 산소운반체를 제조하여 산화, 환원반응 특성에 대해 연구하였다. 활성성분을 위한 금속 산화물로 cobalt oxide와 결합제로  $CoAl_2O_4$ 를 사용하여 졸겔법으로 제조한 산소운반체를 cobalt oxide/YSZ와 비교하였다. 금속산화물과 결합제의 무게비는 6 : 4로 고정하였다.

Cobalt oxide/YSZ와 cobalt oxide/ $CoAl_2O_4$  산소운반체에 대한 10회의 산화, 환원반응을 수행하였다. 반복되는 산화, 환원반응에서 두 산소운반체 모두 첫 번째 환원반응에서 90%이상의 전환율을 보인후 이어지는 산화, 환원반응시 활성산소의 전환율은 70-75%로 유사한 산화 환원 반응을 보였다.

반응온도에 따른 산화와 환원반응으로부터

Table 3. Conversion of active oxygen in cobalt oxide/YSZ against reduction temperature(%)

Time(sec)	20	40	80	100	200	600	1000
Conversion of O <sub>2</sub>	400℃	14	30	55	63	75	77
	800℃	40	63	81	81	82	85
	1000℃	50	84	93	94	95	98

Table 4. Conversion of active oxygen in cobalt oxide/YSZ against oxidation temperature(%)

Time(sec)	20	40	80	100	200	600	1000
Conversion of O <sub>2</sub>	600℃	10	38	62	64	69	85
	700℃	10	40	68	74	82	90
	800℃	11	40	70	74	82	95
	1200℃	18	50	75	82	100	100

cobalt oxide/YSZ의 활성화 에너지를 구하기 위해 반응속도식은 1차반응으로 가정하여 얻어진 속도상수 k값으로 부터 Arrhenius plot을 한 결과 얻어진 산화반응과 환원반응의 활성화에너지는 각각 51.47kJ/mol와 7.71kJ/mol 이었다.

## 후 기

본 연구는 에너지기술연구원 기관고유사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) A. Lyngfelt, B. Leckner, and T. Mattisson : "A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion", Chem. Eng. Sci., Vol. 56, 2001, pp. 3101-3113.
- 2) A. Lyngfelt and B. Leckner : "Technologies for CO<sub>2</sub> separation", Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 1999, pp. 25-34.
- 3) M. Ishida and H. Jin : "A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion", Energy-Int. J., Vol. 19, 1994, pp. 415.
- 4) M. Ishida, H. Jin, and T. Okamoto : "A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion", Energy & Fuels, Vol. 10, 1996, pp. 958-963.
- 5) H. Jin, T. Okamoto, and M. Ishida : "Development of a novel chemical-looping combustion: Synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO-NiO", Energy & Fuels, Vol. 12, 1998, pp. 1272-1277.
- 6) M. Ishida and H. Jin : "A novel chemical-looping combustor without NO<sub>x</sub> formation", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, 1996, pp. 2469-2472.
- 7) M. Ishida and H. Jin : "CO<sub>2</sub> recovery in a power plant with chemical looping combustion", Energy Convers. Mgmt., Vol.

- 38, 1996, pp. 187-192.
- 8) M. Ishida and H. Jin : "A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics", J. of Chem. Eng. Jpn., Vol. 27, 1994, pp. 296-301.
- 9) H. Jin and M. Ishida : "Reactivity study on natural gas fueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, 2002, pp.4004-4007.
- 10) H. Jin, T. Okamoto, and M. Ishida : "Development of a novel chemical-looping combustion: Synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, 1999, pp. 126-132.
- 11) S. Chemlal, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, M. Sghyar, and M. Rafiq : "Cobalt spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via sol-gel process: elaboration and surface properties", Material Research Bulletin, Vol. 35, 2000, pp. 2515-2523.
- 12) D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, and A. E. Martineilli : "Evaluation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as ceramic pigments", Material Research Bulletin, Vol. 38, 2003, pp. 1559-1564.